

层状 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 可见光催化活性增强机理研究

王 芳¹, 卫诗倩¹, 蒋帅虎¹, 赵丰贵¹, 周 莹^{1,2}

(1. 西南石油大学 新能源材料及技术研究中心, 四川 成都 610500)

(2. 西南石油大学 油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 四川 成都 610500)

摘 要: 基于第一性原理方法, 研究 $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ 和 CO_3^{2-} 交替层中氧缺陷生成对晶体结构、能带结构以及光学性质的影响, 揭示氧缺陷提高 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 可见光催化活性作用机制。计算结果发现, 氧缺陷的存在对 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的晶胞参数和 Bi-O 键影响较小, 但作为电子施主中心可以向周围原子提供电子, 造成 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 电荷分布发生变化, 有效减小能带间隙, 促进 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 对可见光的吸收, 且这种现象随着氧缺陷浓度的升高更加明显。值得注意的是, $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ 层和 CO_3^{2-} 层氧缺陷的作用不同。 CO_3^{2-} 层中氧缺陷的形成导致费米能级附近出现缺陷能级, 改变了电子的跃迁方式。相较于 CO_3^{2-} 层, 氧缺陷更容易存在于 $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ 层中, 能够更加有效地减小 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的能带间隙, 进一步促进 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 对可见光的吸收。随着 $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ 和 CO_3^{2-} 层氧缺陷浓度的增加, $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ 层氧缺陷的作用愈明显, 当浓度达到 6.25% 时, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 在可见光区的响应显著增强, 有利于提高 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 可见光催化活性。本研究计算结果解释了实验上氧缺陷增强 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 光催化活性现象, 并为今后合成其它含氧缺陷 Bi 基金属氧化物提供理论指导。

关键词: $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$; 氧缺陷; 密度泛函理论

中图分类号: O641.12; O643.12

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)07-2225-07

近年来, 半导体光催化技术作为解决环境污染与能源危机的有效途径之一, 受到国内外研究机构广泛关注^[1-4]。碳酸氧铋 ($\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) 由于其独特的层状结构成为光催化领域研究热点^[5-8]。然而, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 带隙较宽 (~3.2 eV), 仅在紫外光照射下 (约占太阳能的 4%) 具有催化活性, 大大限制了其在光催化领域的广泛应用。据报道, 金属或非金属离子掺杂^[9-11]、贵金属负载^[12,13]、构建异质结^[14,15]等改性方法可以有效提高材料对可见光的吸收。其中, 引入氧缺陷作为一种自掺杂方法, 即通过在氧化物半导体中构建氧缺陷而不引入杂质元素, 可以使半导体材料带隙间形成生缺陷能级, 对能带结构进行有效调控, 从而促进半导体对可见光的吸收, 提高光催化材料可见光催化活性, 如 TiO_2 ^[16-19]、 ZnO ^[20-23]、 BiOCl ^[24-26] 和 BiOI ^[27] 等。另外, 氧缺陷作为催化剂活性位点, 有利于促进光催化反应的进行^[28,29]。

然而, 氧缺陷 (V_O) 的引入能否增强 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 可见光催化活性引起关注。基于这一问题, Zheng 等人提出 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 最大暴露面 (001) 存在氧缺陷, 使其具有良好光催化活性^[30]。Lu 等人^[31] 通过在

$\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 异质结中引入氧缺陷, 有效增强材料对可见光的吸收, 因此 NO 的光消除率明显得到提升。近期, Zhou 等^[32,33] 对 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (001) 表面以及聚苯胺 PANI/ $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 复合薄膜材料进行了丰富的实验研究, 发现复合界面处产生的氧缺陷, 有利于提高氧化电位, 增强可见光催化活性。另外, Dong 等^[34] 通过真空热处理法制备含氧缺陷的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 体相材料, 证明氧缺陷能够有效提高 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 对可见光的吸收。然而, 实验上氧缺陷增强 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 光催化活性机理也尚不明确。因此, 本研究基于第一性原理计算方法, 研究氧缺陷对 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 晶体结构、电子结构和光学性质的影响, 揭示氧缺陷增强 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 可见光催化活性作用机制, 解释已有实验现象, 并为实验制备含氧缺陷的铋基金属氧化物提供理论指导。

1 计算方法与计算模型

计算基于第一性原理, 运用 CASTEP 模中 GGA (广义梯度近似) PBE 泛函^[35,36]。采用超软赝势来描述价电子和离子芯的相互作用。原子的价电子结构为 Bi $6s^2 6p^3$ 、O $2s^2 2p^4$ 、C $2s^2 2p^2$ 。平面波函数的截断能

收稿日期: 2018-07-10

基金项目: 四川省青年科技创新研究团队(2016TD0011); 四川省国际合作项目(2017HH0030)

作者简介: 王 芳, 女, 1985 年生, 博士, 副教授, 西南石油大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610500, E-mail: wangfnjust @163.com

设置为 380 eV，自洽迭代的收敛精度为 2.0×10^{-5} eV/atom，所有计算均在倒易空间中进行。采用 Monkhorst-Pack 方法对布里渊区的 k 点进行积分， k 点网格设置为 $1 \times 3 \times 1$ ；原子间相互作用力不超过 0.5 eV/nm，原子位移小于 0.0002 nm，最大应力为 0.1 GPa。

$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的空间群为 Imm2，属于四方晶系。其原胞结构如图 1a 所示，在此基础上构建 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的超胞 ($3 \times 1 \times 1$) 结构 (如图 1b 所示)。分别在 CO_3^{2-} 层 (如图 1c 所示) 和 $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ 层 (如图 1d 所示) 去掉 1 个氧原子构造氧缺陷，探索不同位置氧缺陷的作用。另外，通过逐步去掉 CO_3^{2-} 层或 $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ 层中更多的氧原子，逐渐增加 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的氧缺陷浓度，构造含有不同氧缺陷浓度的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ，探索不同氧缺陷浓度 (0%、2.08%、3.13% 和 6.25%) 对体系的影响。

2 计算结果与讨论

2.1 晶体结构和热力学稳定性

表 1 为 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 超胞 ($3 \times 1 \times 1$) 未引入氧缺陷以及在 $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ 层和 CO_3^{2-} 层中分别引入 1 个氧缺陷的晶胞参数 (分别记作 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ 和 CO_3^{2-})。通过对比引入氧缺陷前后的晶体结构，发现在 $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$

层中引入氧缺陷后晶胞参数的变化明显于 CO_3^{2-} 层，但是氧缺陷的引入对晶胞参数带来的影响都较小。另外，在 $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ 层中引入氧缺陷后，Bi-O 键的平均键长由 0.2387 nm 变为 0.2367 nm。其键长变化不大，与之前文献报道的在 BiOCl 催化剂 $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ 层引入氧缺陷后 Bi-O 键变化不大的情况一致^[37]；对于在 CO_3^{2-} 层引入氧缺陷，C-O 键平均键长由 0.1292 nm 变为 0.1290 nm，键长的变化也较小。因此，氧缺陷的引入对于 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 晶体结构的影响较小。

形成能 (E_{form}) 是反应晶体结构稳定性的物理量，形成能越小，代表氧缺陷掺杂体系越容易形成。计算公式如下：

$$E_{\text{form}} = E_{\text{Vo}} - E_{\text{bulk}} + n\mu_{\text{O}} \quad (1)$$

其中 E_{bulk} 和 E_{Vo} 分别代表引入氧缺陷前后晶体总能量； n 和 μ_{O} 表示除去氧原子的个数和化学势，氧原子的化学势 μ_{O} 等于将一个孤立的 O_2 分子置于 $1 \text{ nm} \times 1 \text{ nm} \times 1 \text{ nm}$ 立方盒子优化后总能量的一半。通过计算得到 $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ 层和 CO_3^{2-} 层中氧缺陷的形成能 E_{form} 分别为 -1.65 和 4.64 eV，前者与 BiOCl 的 $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ 层中氧缺陷的形成能接近^[37]。由于 $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ 层中氧缺陷的形成能为负，是自发放热过程，而 CO_3^{2-} 层中氧缺陷的形成能为正，

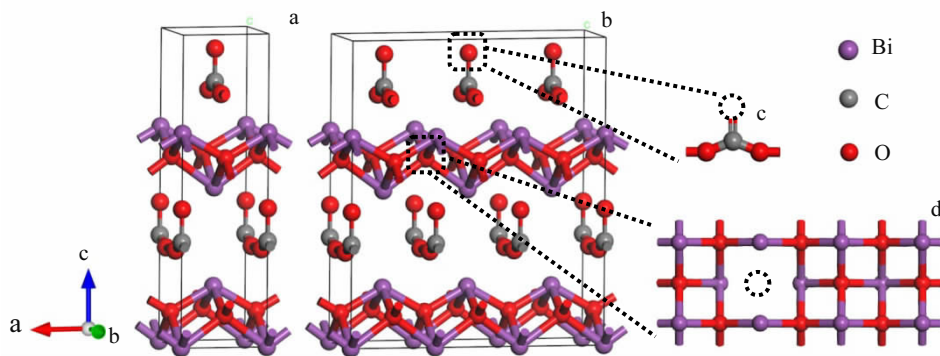


图 1 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 原胞晶体结构及 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 超胞晶体结构

Fig.1 Crystal structures: (a) the unit cell of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$; (b) the supercell of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ($3 \times 1 \times 1$); (c) oxygen vacancies in the CO_3^{2-} layer; (d) oxygen vacancies in the $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ layer

表 1 $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ 层和 CO_3^{2-} 层引入氧缺陷前后 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 晶体的晶胞参数

Table 1 Cell parameters of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ before and after the introduction of oxygen vacancies in the $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ and CO_3^{2-} layers

Material	a/nm	b/nm	c/nm	$\alpha/(\text{^\circ})$	$\beta/(\text{^\circ})$	$\gamma/(\text{^\circ})$
$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	1.0776	0.4540	1.3819	90.00	90.00	90.00
$\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$	1.1844	0.4031	1.3917	87.96	88.86	90.93
CO_3^{2-}	1.0822	0.4554	1.3800	90.00	90.00	90.00

是吸热过程，因此氧缺陷更容易在 $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ 层中生成。这解释了实验上制备的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 氧缺陷来源于 $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ 层，而非 CO_3^{2-} 层^[34]；另外，前期文献^[30-34]指出， $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 具有良好的光催化活性归结于氧缺陷的形成，氧缺陷有利于光生电子和空穴分离，从而促进光催化反应。综上所述，氧缺陷容易产生于 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的 $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ 层，且氧缺陷的形成有助于增强 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的光催化活性。

2.2 电荷分布

通过分析引入氧缺陷前后 Bi₂O₂CO₃ 的二维差分电荷密度图, 探索氧缺陷对其周围原子电荷分布的影响情况。其中, 红色和蓝色分别代表电荷聚集和减少。对比图 2a 和图 2b, 发现在 Bi₂O₂²⁺ 层引入氧缺陷后, 其周围 Bi 原子蓝色区域面积减少, 表明电荷量增加; 结合 Mulliken 电荷布局分析 (表 2), 明显发现氧缺陷周围大多数 Bi 原子的 Mulliken 电荷布局数减小, 说明去掉氧原子后留下的孤对电子转移至周围的金属原子, 与 ZnO 和 BiOCl 中引入氧缺陷后电荷转移结果相一致^[24, 26, 37]。另外, 对比图 2c 和图 2d 发现, 在 CO₃²⁻ 层引入氧缺陷后, 相邻 C 原子周围的蓝色区域明显减小, 表明有电荷转移至 C 原子。根据表 2 也可以发现, 氧缺陷引入后, C 原子的 Mulliken 电荷布局数急剧减小, 另外 Bi 原子的 Mulliken 电荷布局数也减小, 说明氧缺陷形成后留下的孤对电子大部分转移至周围的 C 原子, 有一部分转移至 Bi₂O₂²⁺ 层邻近的 Bi 原子, 电子可以在 2 个交替层中发生转移。这是由于 Bi₂O₂CO₃ 层间存在较强静电作用, 有利于电子在层间移动。

2.3 能带结构

半导体能带结构与光催化剂性能具有直接联系, 其禁带宽度、轨道构成和电子跃迁途径是影响光催化

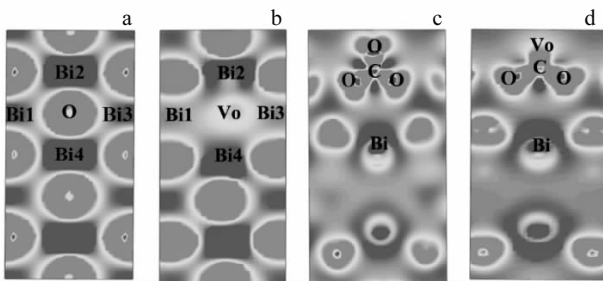


图 2 二维差分电荷密度图

Fig.2 Two-dimension difference charge density maps of Bi₂O₂CO₃ without and with oxygen vacancies in the Bi₂O₂²⁺ layer paralleled to the (100) face (a, b) and in the CO₃²⁻ layer paralleled to the (010) face (c, d)

表 2 Bi₂O₂²⁺ 层和 CO₃²⁻ 层引入氧缺陷前后 Bi₂O₂CO₃ 的 Mulliken 电荷布局数

Table 2 Mulliken charge populations of Bi₂O₂CO₃ before and after the introduction of oxygen vacancies in the Bi₂O₂²⁺ and CO₃²⁻ layers (e)

Material	Bi1	Bi2	Bi3	Bi4	Material	C	O	Bi
Bi ₂ O ₂ CO ₃	1.45	1.75	1.45	1.75	Bi ₂ O ₂ CO ₃	0.66	-0.70	1.75
Bi ₂ O ₂ ²⁺	1.54	0.90	1.23	0.90	CO ₃ ²⁻	0.29	-0.64	1.60

活性的关键问题。如图 3a 所示, Bi₂O₂CO₃ 的价带顶部和导带底部都位于高对称点 G, 说明 Bi₂O₂CO₃ 为直接带隙半导体, 其禁带宽度为 1.12 eV, 与之前计算文献报道相符合^[38]。由于密度泛函理论对于交换关联势能的低估, 导致理论禁带宽度小于实验值, 但不会影响电子结构定性分析^[39]。在 Bi₂O₂²⁺ 层引入氧缺陷后, Bi₂O₂CO₃ 能带类型保持不变, 仍为直接带隙半导体, 但是导带下移, 导致禁带宽度减小为 0.88 eV (如图 3c 所示)。在 CO₃²⁻ 层引入氧缺陷后, Bi₂O₂CO₃ 依然为直接带隙半导体, 其价带和导带整体下移, 禁带宽度减小为 1.00 eV (如图 3e 所示)。值得注意的是, 氧缺陷的形成导致费米能级附近出现一条缺陷能级, 实现了电子的分步跃迁。

为了研究能带的轨道构成和电子跃迁方式, 对总电子态密度 (TDOS) 和分波电子态密度 (PDOS) 进行分析。从图 3b 可以看出, Bi₂O₂CO₃ 的价带项主要由 CO₃²⁻ 层中 O 2p 轨道构成, 导带底部主要由 Bi₂O₂²⁺ 层中 Bi 6p 轨道构成, 光照下激发电子跃迁方式为 O 2p→Bi 6p。Bi₂O₂²⁺ 层中氧缺陷的产生没有改变导带底和价带顶构成, 即电子跃迁方式没有发生改变 (如图 3d 所示)。然而, CO₃²⁻ 层引入氧缺陷后, 费米能级附近形成缺陷能级 (由 C 2p、Bi 6p 以及 O 2p 轨道构成), 实现了电子的分步跃迁, 电子先由价带顶跃迁至缺陷能级, 然后再跃迁至导带底 (如图 3f 所示)。另外, Bi₂O₂CO₃ 中 C 2p 轨道位于价带深能级, 而氧缺陷的产生使 C 原子在费米能级附近形成新的波峰。这是因为 C 原子作为电子捕获中心, 捕获了氧缺陷形成后留下的孤对电子, 从而导致 C 原子的电子态在费米能级处形成新能级, 这与差分电荷密度图的分析结果一致。综上所述, Bi₂O₂²⁺ 层或 CO₃²⁻ 层中氧缺陷的形成有利于减小 Bi₂O₂CO₃ 的带隙, 且缺陷能级的形成会影响电子的跃迁方式, 有利于提高 Bi₂O₂CO₃ 的可见光响应和催化活性。

2.4 光学性质

介电函数是反映半导体材料光学性质的重要信息。可以从能带结构和态密度中找出它们与介电函数之间的对应关系。基于介电函数的光学吸收系数 I(ω) 可以表示为:

$$I(\omega) = \sqrt{2} \omega (\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega))^{1/2} \quad (2)$$

式中, ε₁ 和 ε₂ 分别为介电函数的实部与虚部。介电函数的虚部 ε₂ 可以由电子在占据轨道和非占据轨道之间的跃迁得到。半导体的光学性质在线性响应的范围内可以由复介电函数 ε(ω)=ε₁(ω)+iε₂(ω) 来描述。

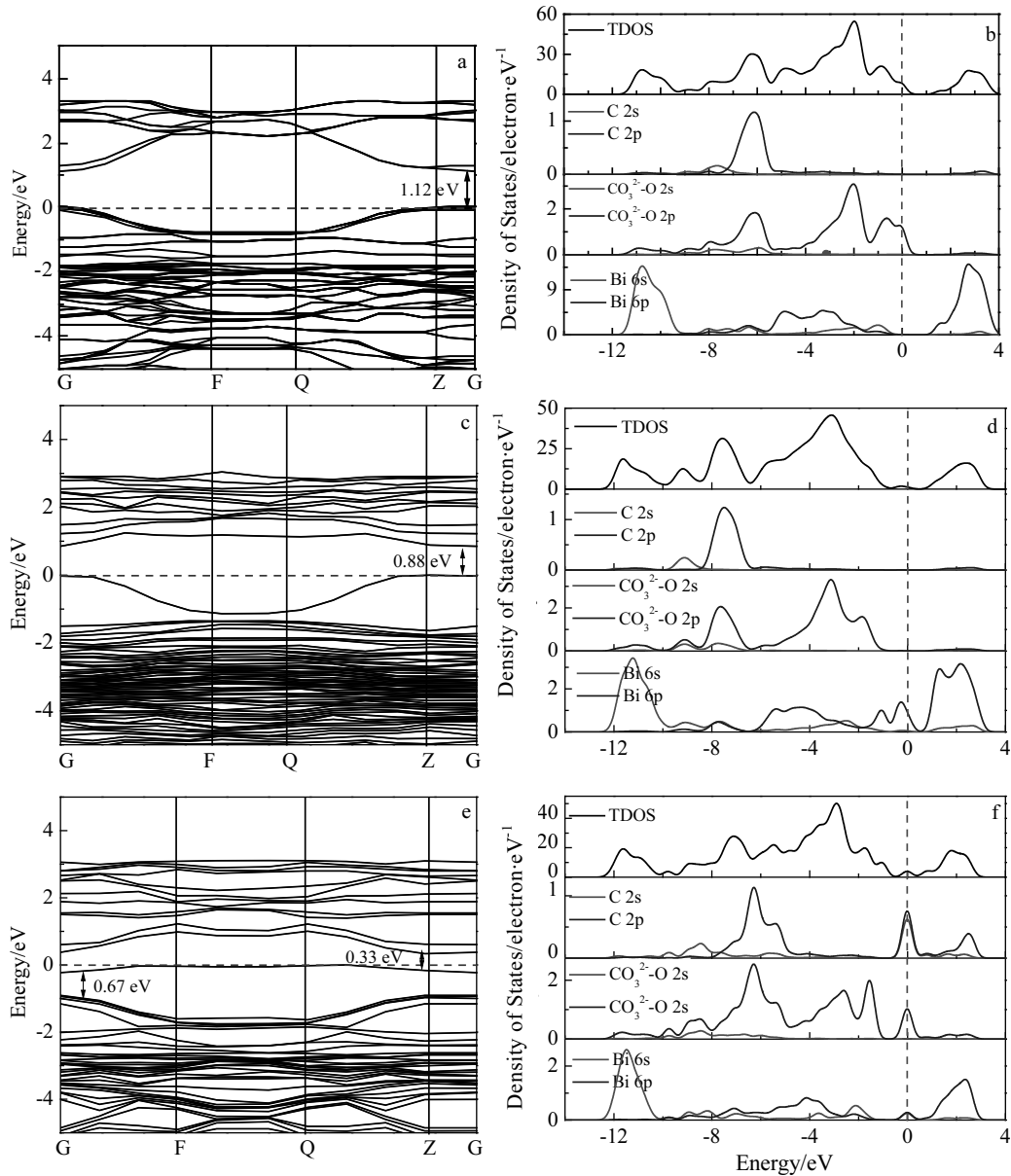


图 3 能带结构和电子态密度图

Fig.3 Band structures and density of states of perfect Bi₂O₂CO₃ (a, b), defective Bi₂O₂CO₃ with oxygen vacancies in the Bi₂O₂²⁺ layer (c, d), and in the CO₃²⁻ layer (e, f)

Bi₂O₂²⁺层和 CO₃²⁻层引入氧缺陷前后 Bi₂O₂CO₃ 的光学性质变化如图 4 所示。通过比较紫外-可见吸收光谱图 (图 4a) 发现, 未引入氧缺陷时 Bi₂O₂CO₃ 的吸收边在 380 nm 左右, 对于可见光并没有响应; 然而, 引入氧缺陷后, Bi₂O₂CO₃ 的吸收边红移, 使其对可见光具有响应, 并且 Bi₂O₂²⁺层中氧缺陷的形成更利于增强 Bi₂O₂CO₃ 对可见光吸收强度, 这与禁带宽度减小的情况一致。另外, 根据介电函数的虚部, 可以判断电子跃迁所需要的能量。对比介电函数光谱图 (图 4b) 发现, Bi₂O₂²⁺层氧缺陷的生成使介电函数光谱向低能区移动, 电子从价带顶跃迁到导带底所需要的能量降低, 这与 Bi₂O₂CO₃ 带隙由 1.12 eV 减小到 0.88 eV 的

结果一致; 而 CO₃²⁻层氧缺陷的引入使 0~2 eV 区间出现新特征吸收峰, 电子跃迁所需能量降低, 这与缺陷能级导致电子跃迁方式发生改变有关。因此, Bi₂O₂CO₃ 在可见光下具有光催化活性源于氧缺陷的产生。

2.5 氧缺陷浓度的影响

氧缺陷浓度的改变能够有效调控半导体材料的能带结构, 从而影响材料的光响应范围。因此, 本研究通过进一步提升氧缺陷的浓度(2.08%、3.13%、6.25%), 研究不同氧缺陷浓度对 Bi₂O₂CO₃ 能带结构和光学性质的影响。对于 Bi₂O₂²⁺层, 随着氧缺陷浓度由 2.08% 增大至 6.25%, 导带底向低能区移动, 导致禁带宽度逐渐减小, 由 0.88 eV 变化至 0.4 eV (如图 5a 所示)。

对于 CO_3^{2-} 层, 禁带宽度的变化情况与 $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ 层一致。另外, 随着氧缺陷浓度升高, 缺陷能级处电子态增加, 说明氧缺陷作为电子施主中心, 随着数量增多, 转移至周围原子的电荷数量也增多。

另外, 为了研究氧缺陷浓度对 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 光学性质的影响, 对 $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ 和 CO_3^{2-} 层中氧缺陷浓度为 2.08%、3.13% 和 6.25% 时 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的吸收光谱和介电函数虚部进行分析。由紫外-可见吸收光谱图 (如图 6a 所示)

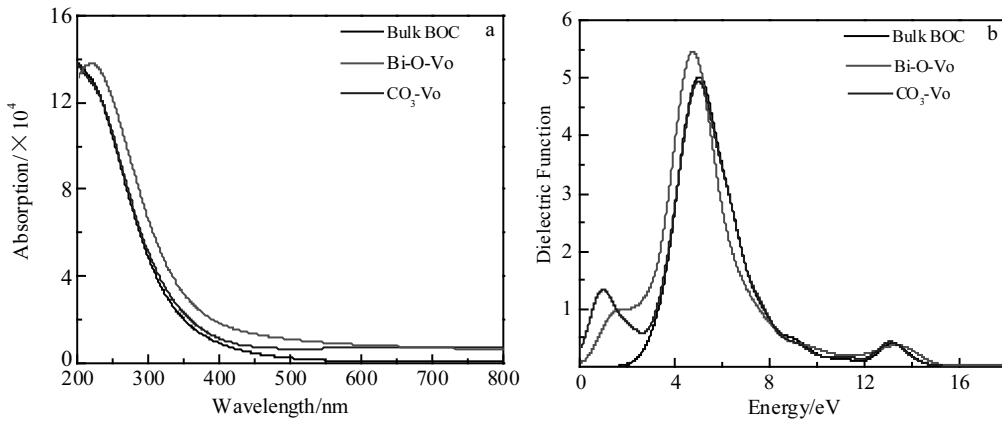


图 4 引入氧缺陷前后 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的紫外-可见吸收光谱和介电函数虚部图

Fig.4 Absorption spectra (a) and dielectric functions (b) of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ before and after the introduction of oxygen vacancies in the $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ and CO_3^{2-} layers

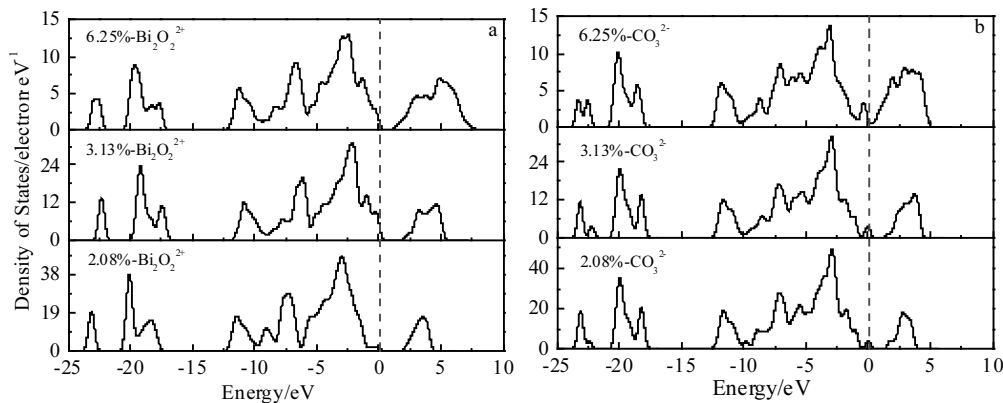


图 5 不同氧缺陷浓度下 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的电子态密度图

Fig.5 Density of states of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ with oxygen vacancies in the $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ layer (a) and in the CO_3^{2-} layer (b)

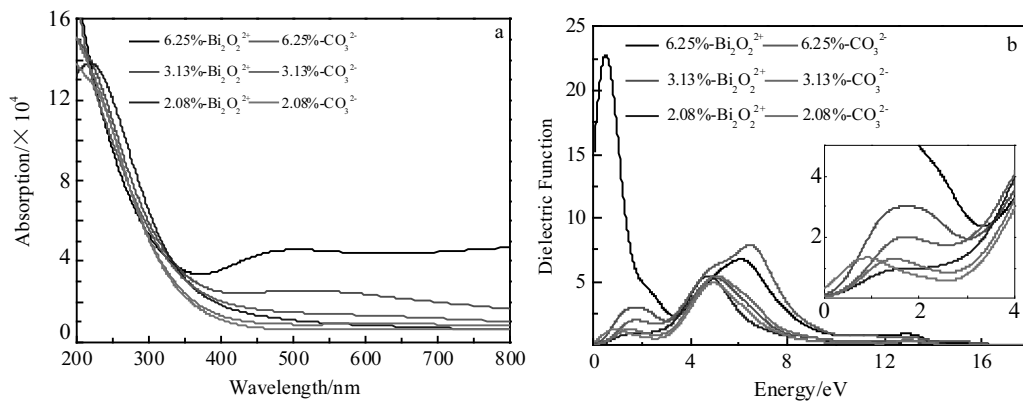


图 6 不同氧缺陷浓度下 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的紫外-可见吸收光谱和介电函数虚部图

Fig.6 Absorption spectra (a) and dielectric functions (b) of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ with different oxygen vacancy concentrations; the inserted graph with horizontal axis is from 0 to 4 eV

发现,随着 $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ 层氧缺陷浓度升高, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 在可见光区的吸收强度增强; CO_3^{2-} 层氧缺陷浓度的升高也有利于增强 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 对可见光的吸收,表明在 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 中引入氧缺陷均有利于促进其在可见光区的催化活性。然而,对比 $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ 层与 CO_3^{2-} 层中氧缺陷的作用可以发现, $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ 层中氧缺陷浓度的提高更有利于增强 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 对可见光的吸收,且当 $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ 层中氧缺陷浓度达到 6.25% 时, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 对可见光的吸收显著增强。从介电函数谱图 6b 中可以发现, $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ 层中氧缺陷浓度达到 6.25% 时,电子跃迁的能量远小于其他情况下的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$,从而有效增强了 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 对可见光的吸收。

3 结 论

1) 在 $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ 层和 CO_3^{2-} 层引入氧缺陷后, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的晶胞参数以及 Bi-O 键的平均键长仅出现微小变化,说明氧缺陷对 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 晶体结构的影响较小。

2) 在 $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ 层和 CO_3^{2-} 层中,由于氧原子的缺失,剩下的孤对电子发生转移,使其周围原子不同程度获得电子,造成 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 电荷分布发生变化。

3) 在 $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ 层和 CO_3^{2-} 层中引入氧缺陷后, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的带隙分别由初始的 1.12 eV 减小到 0.88 和 1.00 eV,造成吸收边发生不同程度的红移。这说明 $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ 层和 CO_3^{2-} 层氧缺陷都可以有效减小能带间隙,促进 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 对可见光的吸收。

4) 相较于 CO_3^{2-} 层,氧缺陷更容易存在于 $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ 层中,且 $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ 层和 CO_3^{2-} 层氧缺陷的作用也稍显不同。 CO_3^{2-} 层中氧缺陷的形成导致费米能级附近出现缺陷能级,改变了电子的跃迁方式。 $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ 层氧缺陷能够更有效地减小 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的能带间隙,进一步促进 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 对可见光的吸收。

5) 随着氧缺陷浓度升高, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 带隙逐渐减小,对可见光的吸收作用逐渐增强。相较于 CO_3^{2-} 层, $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ 层氧缺陷随缺陷浓度升高的作用愈明显,当浓度达到 6.25% 时, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 在可见光区的响应显著最强。

参考文献 References

- [1] Zhou Ying, Zhang Xiaojing, Zhang Qian *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2014, 2(39): 16 623
- [2] Zhang Qian, Zhou Ying, Wang Fang *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2014, 2(29): 11 065
- [3] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W *et al.* *Chemical Reviews*[J], 1995, 95(1): 69
- [4] Sun Yan(孙 艳), Yan Kangping(闫康平). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(6): 1485
- [5] Wang Fang, Zhao Ziyang, Zhang Kunhao *et al.* *Cryst Eng Comm*[J], 2015, 17: 6098
- [6] Zhao Tianyu, Zai Jiantao, Xu Miao *et al.* *Cryst Eng Comm*[J], 2011, 13: 4010
- [7] Huang Hongwei, Wang Jinjian, Dong Fan *et al.* *Crystal Growth Design*[J], 2015, 15(2): 534
- [8] Hu Yingyuan, Li Yan, Fan Caimei, Wang Yawen *et al.* *Materials Letters*[J], 2016, 170(1): 72
- [9] Huang Hongwei, Li Xiaowei, Wang Jinjian *et al.* *ACS Catalysis*[J], 2015, 5(7): 4094
- [10] Dong Fan, Xiong Ting, Wang Rui *et al.* *Dalton Transactions*[J], 2014, 43: 6631
- [11] Wang Chongjun, Zhao Zaiwang, Luo Bin *et al.* *Journal of Nanomaterials*[J], 2014(10): 1
- [12] Peng Shengjie, Li Linlin, Tan Huiting *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2013(1): 7630
- [13] Jin L, Zhu G Q, Hojamberdiev M *et al.* *Industrial & Engineering Chemistry Research*[J], 2014, 53(35): 13 718
- [14] Chen Lang, Yin Shuangfeng, Luo Shenglian *et al.* *Industrial & Engineering Chemistry Research*[J], 2012, 51(19): 6760
- [15] Yu Linhui, Zhang Xiaoyun, Li Guowei *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2016, 187: 301
- [16] Chen Xiaobo, Liu Lei, Peter Y Y *et al.* *Science*[J], 2011, 331(6018): 746
- [17] Gordon T R, Cargnello M, Paik T *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2012, 134(15): 6751
- [18] Kong Lingming(孔令明), Zhu Baolin(祝宝林), Pang Xianyong(庞先勇) *et al.* *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 2016, 32(3): 656
- [19] Wang Fang, Wei Shiqian, Zhang Zhi *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2016, 18(9): 6706
- [20] Wang Junpeng, Wang Zeyan, Huang Baibiao *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2012, 4(8): 4024
- [21] Cheng Li(成 丽), Zhang Ziying(张子英), Shao Jianxin(邵建新) *et al.* *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 2011, 27(4): 846
- [22] Lv Yanhui, Yao Wenqing, Ma Xinguo *et al.* *Catalysis Science & Technology*[J], 2013, 3: 3136
- [23] Tang Yiwen, Zhou Han, Zhang Ke *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2015, 262: 260
- [24] Sarwan B, Pare B, Acharya A. *Materials Science in Semiconductor Processing*[J], 2014, 25(5): 89
- [25] Ye L, Deng K, Xu F *et al.* *Physical Chemistry Chemical*

- Physics*[J], 2012, 14(1): 82
- [26] Zhang Haijun, Liu Lu, Zhou Zhen. *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2012, 14(3): 1286
- [27] Huang Yongchao, Li Haibo, Balogun M S *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2014, 6(24): 22 920
- [28] Henderson M A, Epling W S, Perkins C L *et al.* *Journal of Physical Chemistry B*[J], 1999, 103: 5328
- [29] Campbell C T, Peden C H. *Science*[J], 2005, 309(5735): 713
- [30] Zheng Yan, Duan Fang, Chen Mingqing *et al.* *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* [J], 2010, 317(1-2): 34
- [31] Lu Yanfeng, Huang Yu, Zhang Yufei *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2018, 231: 357
- [32] Zhou Ying, Zhao Ziyang, Wang Fang *et al.* *Journal of Hazardous Materials*[J], 2016, 307: 163
- [33] Zhao Ziyang, Zhou Ying, Wang Fang *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2015, 7(1): 730
- [34] Dong Fan, Xiong Ting, Sun Yanjuan *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2015, 3(36): 18 466
- [35] Segall M, Lindan P J, Probert M A *et al.* *Journal of Physics: Condensed Matter*[J], 2002, 14: 2717
- [36] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. *Physical Review Letters*[J], 1996, 77: 3865
- [37] Zhang Xiaochao, Zhao Llijun, Fan Caimei *et al.* *Computational Materials Science*[J], 2012, 61: 180
- [38] Reshak A, Auluck S. *Optical Materials*[J], 2014, 38: 80
- [39] Zhang Ruihui, Wang Qing, Liang Jun *et al.* *Physica B: Condensed Matter*[J], 2012, 407(14): 2709

Enhancing Mechanism of Visible-light Photocatalytic Activity of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$

Wang Fang¹, Wei Shiqian¹, Jiang Shuaihu¹, Zhao Fenggui¹, Zhou Ying^{1,2}

(1. The Center of New Energy Materials and Technology, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

(2. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: This work studied the effect of oxygen vacancies in the $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ and CO_3^{2-} layers on the crystal structures, electronic and optical properties of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ with density functional theory (DFT) methods. The cell parameters and Bi-O bond lengths of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ before and after the introduction of oxygen vacancies are similar, so the effect of oxygen vacancies on crystal structures can be ignored. However, oxygen vacancies as electron donor provide electrons for the surrounding atoms, resulting in the change of charge distributions after the introduction of oxygen vacancies. Moreover, oxygen vacancies can reduce the band gap of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ and enhance the absorption of visible light. This effect of oxygen vacancies becomes more obvious with the increase of oxygen vacancy concentration. It is notable that the effects of oxygen vacancies in the $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ and CO_3^{2-} layers are different. Once an oxygen vacancy is introduced in the CO_3^{2-} layer, a defect level appears within the band gap of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. The oxygen vacancies in the $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ layer are more easily formed in $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ than in the CO_3^{2-} layer. Furthermore, the functions of oxygen vacancies in the $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ layer for the reduction of band gap and the enhancement of visible light absorption are more effective than that of the oxygen vacancies in the CO_3^{2-} layer, which is more obvious with the increase of oxygen vacancy concentration. When the concentration of oxygen vacancies in the $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ layer reaches to 6.25%, the photoelectric properties of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ are the best. The DFT calculation results are consistent with the previous experimental results, and can provide insights into the mechanism for promoting the photoelectric properties of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ and other bismuth-based materials.

Key words: bismuth subcarbonate; oxygen vacancy; density functional theory

Corresponding author: Zhou Ying, Ph. D., Professor, The Center of New Energy Materials and Technology, School of Materials Science and Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, P. R. China, E-mail: yzhou@swpu.edu.cn